

DERWENT-ACC-NO: 1986-029933

DERWENT-WEEK: 198605

COPYRIGHT 2000 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Low mol. wt. olefin esp. ethylene and propylene prodn. - by contacting mixt. of methanol (and) or di:methyl ether with recycled hydrocarbon in gas-phase with zeolite catalyst

INVENTOR: HAGIWARA, H; KAWAMURA, M ; MASUMOTO, R ; OKADO, H ; YAMAZAKI, Y

PATENT-ASSIGNEE:

AGENCY OF IND SCI & TECHNOLOGY

CODE

AGEN

PRIORITY-DATA:

1984JP-0146289

July 14, 1984

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 3524890 A	January 23, 1986	N/A	023	N/A
DE 3524890 C2	March 17, 1994	N/A	010	C07C001/24
JP 61024526 A	February 3, 1986	N/A	000	N/A
JP 87045210 B	September 25, 1987	N/A	000	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-NO
DE 3524890A	July 12, 1985	1985DE-3524890	N/A
DE 3524890C2	July 12, 1985	1985DE-3524890	N/A
JP61024526A	July 14, 1984	1984JP-0146289	N/A

INT-CL (IPC): B01J 29/28; C07C 1/24; C07C 11/04; C07C 11/06

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 3524890A

BASIC-ABSTRACT:

In the prepn. of low mol.wt. olefins-, MeOH and/or Me2O together with recycled hydrocarbons are contacted, in the gas-phase, with a zeolite catalyst, so as to convert MeOH and/or Me2O to low mol.wt. olefins. After removing the C2H4 and C3H6 formed from the reaction prod., all or pt. of the remaining reaction prod. is used as the recycled hydrocarbon.

Pref. the zeolite catalyst can be an alkaline earth metal-contg. and/or an alkaline earth metal-modified, alkaline earth metal-contg. zeolite catalyst (prefd.), an alkaline earth metal-impregnated zeolite catalyst of the ZSM type and/or an alka-line earth metal-modified, alkaline earth metal-contg. zeolite catalyst of the ZSM type.

USE/ADVANTAGE - The process is used partic. in the prepn. of C2H4 and C3H6 from MeOH and/or Me2O. A stable operation can be maintained for a long time. Local overheating is prevented. The yields of C2H4 and C3H6 can be increased to over 65%.

ABSTRACTED-PUB-NO:

DE 3524890C

EQUIVALENT-ABSTRACTS:

Ethylene and propylene are produced by contacting methanol and/or dimethyl ether in the

gas phase with a zeolite catalyst (A) at 300-650 deg.C, at 0.098-98 bar at a rate of 0.12-36/hour. After reaction, the ethylene and propylene are sepd. from the aliphatic hydrocarbon product, and the 4-8C hydrocarbons are (partly) returned to the reaction zone as diluent of the methanol and/or dimethyl ether. (A) contains or is modified with alkaline earth, or is a ZSM zeolite impregnated or modified with alkaline earth. Pref. wt. ratio raw material: hydrocarbon diluent is 1 : 0.1 - 0.9.

USE/ADVANTAGE - For forming olefins, aromatics and from methanol, methane or CO, avoiding the need for crude oil, etc.. The process has higher selectivity for a longer time.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0 Dwg.0/0

TITLE-TERMS: LOW MOLECULAR WEIGHT OLEFIN ETHYLENE PROPYLENE PRODUCE CONTACT MIXTURE METHANOL DI METHYL ETHER RECYCLE HYDROCARBON GAS PHASE ZEOLITE CATALYST

DERWENT-CLASS: A41 E17

CPI-CODES: A01-D13; E10-J02C3; N06-A;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

H7 H721 M210 M212 M213 M214 M215 M216 M220 M221
M222 M231 M232 M233 M320 M416 M610 M720 M903 N113
N209 N242 N309 N311 N313 N319 N441 N514 N515 N520
N522 N523 Q110

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

A111 A200 A220 A313 A940 B114 C108 M411 M730 M903
Q421

UNLINKED-DERWENT-REGISTRY-NUMBERS: 0233S; 0270S ; 0326P ; 0964P ; 0965S ; 1543S ;
5405P ; 5405U

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0205 0043 0055 0058 0061 0064 0067 0070 0227 0229 0237 0244 0253 2043 2065 3208
2176 2189 2206

Multipunch Codes: 014 02- 03- 041 046 047 050 06- 09- 15& 17- 18& 18- 19& 19- 20- 229 235 260 263
293 343 360 58& 58- 689 723

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1986-012408

(19) BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

(12) Offenlegungsschrift
(11) DE 3524890 A1

(51) Int. Cl. 4:
C07C 1/24
C 07 C 11/04
C 07 C 11/06

(21) Aktenzeichen: P 35 24 890.4
(22) Anmeldetag: 12. 7. 85
(23) Offenlegungstag: 23. 1. 86

Deutsche
Offenlegungsschrift

DE 3524890 A1

(30) Unionspriorität: (22) (33) (31)

14.07.84 JP P59-146 289

(71) Anmelder:

The Agency of Industrial Science and Technology,
Tokio/Tokyo, JP

(74) Vertreter:

Weber, D., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Seiffert, K.,
Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 6200 Wiesbaden

(72) Erfinder:

Okado, Hideo; Yamazaki, Yasuyoshi; Masumoto,
Ryuhei; Kawamura, Mitsutaka; Hagiwara, Hiroyuki,
Ibaraki, JP

(54) Verfahren zur Herstellung niedermolekularer Olefine

Ein Verfahren zur Herstellung niedermolekularer Olefine ist dadurch gekennzeichnet, daß Methanol und/oder Dimethyläther zusammen mit rückgeführten Kohlenwasserstoffen in Kontakt mit einem Zeolith-Katalysator gebracht werden, um Methanol und/oder Dimethyläther in niedermolekulare Olefine umzuwandeln, und daß die Gesamtheit oder ein Teil des nach Entfernung von gebildetem Äthylen und Propylen aus dem Reaktionsprodukt verbleibende Reaktionsprodukt als Rückführkohlenwasserstoffe benutzt wird.

DE 3524890 A1

**Dr. Dieter Weber
Klaus Seiffert**

3524890
Patentanwälte

Dipl.-Chem. Dr. Dieter Weber · Dipl.-Phys. Klaus Seiffert
Postfach 6145 · 6200 Wiesbaden

Deutsches Patentamt
Zweibrückenstr. 12
8000 München 2

D-6200 Wiesbaden I

Gustav-Freytag-Straße 25
Telefon 0 6121/37 2720 + 37 2580
Telegaumadresse: Willpatent
Telex: 4-186 247
Telekopierer Gr III 0 6121/37 2111

Postescheck: Frankfurt/Main 67 63-802
Bank: Dresdner Bank AG, Wiesbaden,
Konto-Nr. 276 807 00 (BLZ 510 800 60)

Datum 11. Juli 1985

1 512 407 DP

We/Wh

Agency of Industrial Science & Technology
5 1-3, Kasumigaseki 1-chome, Chiyoda-ku
Tokyo, Japan

Verfahren zur Herstellung niedermolekularer
10 Olefine

Priorität: Japanische Patentanmeldung
Nr. 59-146 289 vom 14. Juli 1984

15

P a t e n t a n s p r ü c h e

20

1., Verfahren zur Herstellung niedermolekularer Olefine, dadurch gekennzeichnet, daß man Methanol und/oder Dimethyläther zusammen mit rückgeführten Kohlenwasserstoffen in der Gasphase in Kontakt mit einem Zeolith-Katalysator bringt und so Methanol und/oder Dimethyläther in niedermolekulare Olefine umwandelt, und die Gesamtheit oder einen Teil des nach Entfernung von gebildetem Äthylen und Propylen aus dem Reaktionsprodukt verbleibende Reak-

- 1 tionsprodukt als die rückgeführten Kohlenwasserstoffe verwendet..
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Zeolith-Katalysator einen erdalkalimetallhaltigen Zeolith-Katalysator, einen erdalkalimetallmodifizierten, erdalkalimetallhaltigen Zeolith-Katalysator, einen mit einem Erdalkalimetall imprägnierten Zeolith-Katalysator vom Typ ZSM und/oder einen erdalkalimetallmodifizierten Zeolith-Katalysator vom Typ ZSM verwendet.
3. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Zeolith-Katalysator einen erdalkalimetallhaltigen Zeolith-Katalysator und/oder einen erdalkalimetallmodifizierten, erdalkalimetallhaltigen Zeolith-Katalysator verwendet.
4. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man ein Gemisch des frischen Rohmaterials, das aus Methanol und/oder Dimethyläther besteht, mit rückgeführten Kohlenwasserstoffen in Kontakt mit dem Zeolith-Katalysator bei einer Temperatur im Bereich von 300 bis 650 °C bringt.
- 25 5. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die stündliche Gewichtsraumgeschwindigkeit eines Gemisches des frischen Rohmaterials, welches aus Methanol und/oder Dimethyläther besteht, mit rückgeführten Kohlenwasserstoffen im Bereich von 0,12 bis 36 je Stunde einstellt.
6. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man das gewichtsmäßige Mischungsverhältnis der rückgeführten Kohlenwasserstoffe zu dem aus Methanol und/oder Dimethyläther bestehenden frischen Rohmaterial auf 0,1 bis 0,9 : 1,0 einstellt.
7. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis

12-07-85

3524890

-3-

- 1 6, dadurch gekennzeichnet, daß man das aus Methanol und/ oder Dimethyläther bestehende frische Rohmaterial mit rückgeführten Kohlenwasserstoffen in Kontakt mit dem Zeolith-Katalysator unter einem Druck von 0,1 bis 100 at 5 bringt.
8. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man als rückgeführte Kohlenwasserstoffe Fraktionen verwendet, nachdem aromatische 10 Verbindungen aus dem restlichen Reaktionsprodukt entfernt wurden.
9. Verfahren nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man als die rückgeführten 15 Kohlenwasserstoffe aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 8 Kohlenstoffatomen verwendet.

20

25

30

35

1 Verfahren zur Herstellung niedermolekularer
 Olefine

- 5 Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung niedermolekularer Olefine und spezieller ein Verfahren zur Herstellung von Äthylen und Propylen aus Methanol und/oder Dimethyläther.
- 10 In den vergangenen Jahren bemühte man sich um eine beständige Bezugsquelle für Rohöl. Speziell Japan importiert 99 % des Rohöls, das in der Nation verbraucht wird, von außerhalb, so daß es eine wichtige Sache wird, Kohle, Naturgas und dergleichen in Japan wirksam auszunutzen. Außerdem wurde
- 15 verlangt, ein industrielles Verfahren zur Herstellung organischer Verbindungen, wie Olefine, Paraffine und Aromaten, aus Methanol zu bekommen, welches aus Methan, CO usw. erhalten wurde.
- 20 Nunmehr ist es in der Industrie allgemein bekannt, daß Kieselsäure, Aluminiumoxid, Aluminosilikat oder dergleichen als ein Katalysator in der Umwandlung von Kohlenwasserstoffen benutzt wurden.
- 25 In den siebziger Jahren entwickelte Mobile Oil Co. einen Zeolith-Katalysator vom Typ ZSM-5 als einen formselektiven Katalysator für die Herstellung von Kohlenwasserstoffen mit einer qualitativ hochwertigen Benzingrundlage aus Methanol oder Dimethyläther (US-PS 3 702 886). Dieser Zeolith hat
- 30 ausgezeichnete Eigenschaften der Art, daß sein Zusammensetzungsverhältnis $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ intensiv gesteuert werden kann, und seine Hitzebeständigkeit ist sehr groß im Unterschied zu üblichen Zeolithen. Wenn die Eigenschaften des Zeoliths voll ausgenutzt werden, ist es auch möglich, die Umwandlungsreaktion von Methanol oder Dimethyläther so zu steuern,
- 35 daß man ein Hauptprodukt bekommt, das aus niedermolekularen Olefinen besteht.

1 Um jedoch Äthylen und Propylen mit hoher Selektivität zu erzeugen, braucht man eine hohe Reaktionstemperatur, so daß selbst der Zeolith-Katalysator vom Typ ZSM-5 keine ausreichende Aktivitätsdauer hat und in kurzer Zeit seine Aktivität verliert.

Die vorliegenden Erfinder widmeten sich Studien zur Entwicklung eines Katalysators mit einer längeren Aktivitätsdauer als der Katalysator vom Typ ZSM-5, und als Ergebnis hiervon 10 waren sie erfolgreich bei der Entwicklung eines erdalkalimetallhaltigen Zeolith-Katalysators (japanische Offenlegungsschrift Nr. 59-97523) und eines erdalkalimetallmodifizierten erdalkalimetallhaltigen Zeolith-Katalysators (japanische Offenlegungsschrift Nr. 59-105 530).

15

Diese Katalysatoren haben eine längere Katalysatorlebensdauer als der Katalysator vom Typ ZSM-5 bei einer hohen Reaktionstemperatur. Während beispielsweise der Katalysator vom Typ ZSM-5 eine Katalysatorlebensdauer von 10 h oder weniger 20 bei 550 °C unter der Bedingung, daß die stündliche Flüssigkeitsraumgeschwindigkeit (LHSV) 2 je Stunde ist, hat, hat der erdalkalimetallhaltige Zeolith-Katalysator eine Katalysatorlebensdauer von 50 bis 200 h und der erdalkalimetallmodifizierte erdalkalimetallhaltige Zeolith-Katalysator eine 25 Katalysatorlebensdauer von 300 bis 700 h.

Es wurde jedoch in jüngster Zeit gefordert, daß ein Verfahren zur Herstellung niedermolekularer Olefine zur Gewinnung von Äthylen und Propylen mit höherer Selektivität aus wirtschaftlicher Sicht und zur Gewinnung eines über längere Zeitdauer möglichen stabilen Betriebs durch Verlängerung 30 der Katalysatorlebensdauer entwickelt werden sollte. Daher untersuchten die Erfinder im Detail Reaktionsbedingungen bei der Herstellung niedermolekularer Olefine, besonders 35 von Äthylen und Propylen aus Methanol und/oder Dimethyläther neben den Bemühungen, den Zeolith-Katalysator zu verbessern, und als Ergebnis hiervon waren sie darin erfolgreich, die obigen Erfordernisse durch Verbesserung der Reaktionsbedin-

l gungen zu erfüllen.

Ein erstes Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung niedermolekularer Olefine, besonders von Äthylen 5 und Propylen aus Methanol und/oder Dimethyläther, mit hoher Selektivität bei niedriger Reaktionstemperatur zu bekommen.

Ein zweites Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung niedermolekularer Olefine, besonders von Äthylen 10 und Propylen aus Methanol und/oder Dimethyläther zu bekommen, das über eine lange Zeitdauer einen stabilen Betrieb möglich macht.

Nach der Erfindung werden Methanol und/oder Dimethyläther 15 zusammen mit rückgeführten Kohlenwasserstoffen in Berührung mit dem Zeolith-Katalysator in einer Gasphase gebracht, um Methanol und/oder Dimethyläther in niedermolekulare Olefine umzuwandeln, das resultierende Äthylen und Propylen wird aus dem Reaktionsprodukt entfernt, und danach wird die Gesamtheit oder ein Teil des restlichen Reaktionsproduktes 20 als rückgeführte Kohlenwasserstoffe verwendet.

Bezüglich des Katalysators für die Verwendung nach der Erfindung ist ein solcher Katalysator bevorzugt, der zur Bildung einer Menge aromatischer Kohlenwasserstoffe, wie ein B. T. X. von 10 % oder weniger, bezogen auf die Produktmenge, führt, da B. T. X. als der Vorläufer für Koks angesehen wird. Außerdem ist ein solcher Katalysator bevorzugt, der ein Verhältnis von niedermolekularen C₂-C₅-Olefinen von 50 % 30 oder mehr, bezogen auf die Produktmenge, ergibt.

Als Zeolith-Katalysatoren, die diese Erfordernisse erfüllen, kann speziell der oben erwähnte erdalkalimetallhaltige Zeolith-Katalysator und der erdalkalimetallmodifizierte erdalkalimetallhaltige Zeolith-Katalysator und außerdem ein mit einem Erdalkalimetall imprägnierter Zeolith-Katalysator vom ZSM-Typ (japanische Offenlegungsschrift Nr. 58- 234 747) und ein erdalkalimetallmodifizierter Zeolith-Katalysator

1 vom ZSM-Typ, der durch einfache Mischbehandlung eines Kata-
lysators vom ZSM-Typ mit einer erdalkalimetallhaltigen Ver-
bindung in festem Zustand hergestellt wurde, erwähnt werden.

5 Der erdalkalimetallhaltige Zeolith-Katalysator (japanische
Offenlegungsschrift Nr. 59-97523) ist ein calciniertes Pro-
dukt, das unter Verwendung eines Rohmaterials mit einer Zu-
sammensetzung entsprechend einem Molverhältnis von $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
von 12 bis 3000, einem Molverhältnis von OH^-/SiO_2 von 0,02
10 bis 10, einem Molverhältnis von $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ von 1 bis 100, ei-
nem Molverhältnis von Tetrapropylammoniumverbindung zu SiO_2
15 von 0,02 bis 2 und einem Atomverhältnis von Erdalkalimetall
zu Al von 0,03 bis 300 und durch anschließende hydrothermale
Behandlung des Rohmaterials bei Temperaturen im Bereich von
20 80 bis 200 °C hergestellt wurde und eine Zusammensetzung
15 der Formel $a\text{M}_2\text{O} \cdot b\text{M}'\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (worin M ein
Alkalimetallatom und/oder ein Wasserstoffatom ist, M' ein
Erdalkalimetallatom ist, a 0 bis 1,5 und b 0,2 bis 40 bedeu-
ten, wobei a + b größer als 1 ist, c 12 bis 3000 und n 0
20 bis 40 bedeuten) hat.

Der erdalkalimetallmodifizierte erdalkalimetallhaltige Zeo-
lith-Katalysator (nach der japanischen Patentanmeldung Nr.
59-105 530) ist ein Katalysator, der durch Modifizieren des
25 erdalkalimetallhaltigen Zeolith-Katalysators (japanische
Offenlegungsschrift Nr. 59-97523) durch Behandlung desselben
mit einer erdalkalimetallhaltigen Verbindung in einer Lösung
oder in festem Zustand hergestellt wurde, wobei die Verbin-
dung umgewandelt wird, indem man wenigstens 0,25 Gewichts-%
30 des Erdalkalimetalles, berechnet als Metall, von dem Zeolith
aufnehmen oder mit ihm sich vermischen lässt.

Der mit einem Erdalkalimetall imprägnierte Zeolith-Katalysa-
tor vom ZSM-Typ (japanische Patentanmeldung Nr. 58-234 747)
35 ist ein Katalysator, der durch Modifizieren eines Zeolith-
Katalysators vom ZSM-Typ durch Behandlung desselben mit ei-
ner erdalkalimetallhaltigen Verbindung in einer Lösung her-
gestellt wurde, so daß der Katalysator die Verbindung in

1 einer Menge von wenigstens 0,25 Gew.-%, bezogen auf das Katalysatorgewicht, umgerechnet in Erdalkalimetall, mit sich trägt.

5 Als solche Zeolith-Katalysatoren vom ZSM-Typ können ZSM-5, ZSM-11, ZSM-12, ZSM-23, ZSM-35, ZSM-38 und ZSM-48 erwähnt werden.

Außerdem können als erdalkalimetallmodifizierte Zeolith-Katalysatoren vom ZSM-Typ erwähnt werden: ZSM-5 (US-PS 3 702 886), ZSM-11 (US-PS 3 709 979), ZSM-12 (US-PS 3 832 449), ZSM-23 (US-PS 4 076 842), ZSM-35 (US-PS 4 016 245), ZSM-38 (US-PS 4 046 859) und ZSM-48 (US-PS 4 397 827).

15 Außerdem enthalten erdalkalimetallhaltige Verbindungen, die mit den Zeolith-Katalysatoren vom ZSM-Typ zu vermischen sind, Salze, Oxide, Hydroxide und dergleichen verschiedener Erdalkalimetalle. Als das Salz von Erdalkalimetallen können verschiedene anorganische und organische Salze von Erdalkalimetallen erwähnt werden, und Carboxylate derselben, wie Acetate, Carbonate derselben, Nitrate derselben und Phosphate derselben sind bevorzugt.

Ein Mischungsverhältnis der erdalkalimetallhaltigen Verbindung zu dem Zeolith-Katalysator vom ZSM-Typ ist wenigstens 0,25 g als der in Erdalkalimetall umgerechnete Wert der Verbindung, bezogen auf 100 g des Katalysators vom Zeolith-ZSM-Typ, und 1 bis 35 g des gleichermaßen berechneten Wertes wie oben, bezogen auf die gleiche Grundlage wie oben, sind 30 bevorzugt.

Bei der Erfindung erfolgt der Kontakt von Methanol und/oder Dimethyläther und des rückgeführten Kohlenwasserstoffes mit dem oben erwähnten Katalysator, d. h. die Umwandlungsreaktion von Methanol und/oder Dimethyläther in niedermolekulare Olefine, bei einer Temperatur von 300 bis 650 °C, vorzugsweise von 400 bis 600 °C, stärker bevorzugt von 450 bis 550 °C. Außerdem liegt die stündliche Gewichtsraumgeschwin-

digkeit von frischem Rohmaterial bei 0,1 bis 20/h, vorzugsweise bei 1 bis 10/h. Dabei bedeutet das frische Rohmaterial neu zugeführtes Methanol und/oder Dimethyläther. Die stündliche Gewichtsraumgeschwindigkeit des Reaktionsgases, das aus dem frischen Rohmaterial und rückgeföhrten Kohlenwasserstoffen besteht, liegt bei dem 1,2- bis 1,8fachen jener des frischen Rohmaterials und ist 0,12 bis 36/h, vorzugsweise 1,2 bis 18/h.

Das gewichtsmäßige Mischungsverhältnis der rückgeföhrten Kohlenwasserstoffe zu dem frischen Rohmaterial beträgt gewöhnlich 0,1 bis 0,9 : 1 und vorzugsweise 0,3 bis 0,7 : 1.

Außerdem wird die oben erwähnte Umwandlungsreaktion von Methanol und/oder Dimethyläther in niedermolekulare Olefine unter den Druckbedingungen von 0,1 bis 100 at, vorzugsweise von 0,5 bis 10 at durchgeführt.

Weiterhin werden bei der Erfindung eine Senkung und Verdünnung der Reaktionswärme mit Hilfe rückgeföhrter Kohlenwasserstoffe durchgeführt, wie später noch beschrieben wird, und es ist auch möglich, ein Gemisch von Methanol und/oder Dimethyläther mit rückgeföhrten Kohlenwasserstoffen durch Wasserdampf, ein Inertgas, Stickstoffgas, Argongas, Kohlendioxidgas, Rauchgas nach Entfernung von Verunreinigungen, wie Restsauerstoff und Schwefeldioxid, aus ihm oder dergleichen zu verdünnen und dann das verdünnte Gas auf den Katalysator zu führen, und die Verwendung des verdünnten Gases ist allgemein bevorzugt.

Nachfolgend wird nun die Bedeutung rückgeföhrter Kohlenwasserstoffe in dem Verfahren nach der Erfindung beschrieben.

Wie oben erwähnt, ist es, um Kohlenwasserstoffe mit einer niedermolekularen Olefingrundlage aus Methanol und/oder Dimethyläther herzustellen, vorteilhaft, die Reaktionstemperatur so hoch wie möglich zu steigern. Eine Steigerung der Reaktionstemperatur senkt jedoch die Katalysatorlebensdauer

1 schnell. Beispielsweise in einem Temperaturbereich, wie er
gewöhnlich zur Herstellung von Olefinen aus Methanol und/
oder Dimethyläther verwendet wird, wird die Katalysatorle-
bensdauer, wenn die Reaktionstemperatur um etwa 50 °C ge-
5 steigert wird, gewöhnlich um etwa die Hälfte vermindert,
und es wird unmöglich, den stabilen Betrieb über eine lange Zeitlau-
er fortzusetzen. Wenn der Betrieb in diesem Verfahren unter
Zwang fortgesetzt wird, nimmt die Katalysatoraktivität ex-
trem ab, und wenn der Katalysator mit extrem verminderter
10 Aktivität zur Regenerierung behandelt wird, kann er seine
Aktivität nicht wieder zurückgewinnen.

Die Erfinder widmeten sich Studien bezüglich einer Methode
zur Steigerung der Selektivität für Äthylen und Propylen
15 unter Beibehaltung einer konstanten Reaktionstemperatur,
und als Ergebnis hiervon wurde gefunden, daß die Ausbeute
an Äthylen und Propylen durch Rückführung der Gesamtheit
oder eines Teiles des restlichen Reaktionsproduktes nach
Entfernung von Äthylen und Propylen aus dem Reaktionsprodukt
20 in das Reaktionssystem gesteigert werden kann. Die Umwand-
lungsreaktion von Rohmaterialien, Methanol und/oder Dime-
thyläther, in niedermolekulare Olefine wird durch Rückfüh-
rung des restlichen Reaktionsproduktes nicht gehemmt, und
als ein Ergebnis hiervon wird es möglich, Äthylen und Propy-
25 len mit hoher Selektivität bei einer Reaktionstemperatur
50 bis 100 °C niedriger als jene, wenn das restliche Reakti-
onsprodukt nicht rückgeführt wird, herzustellen, so daß die
Katalysatorlebensdauer verlängert wird.

30 Außerdem ist eine Rückführung des restlichen Reaktionspro-
duktes sehr wirksam für die Verhinderung des örtlichen Über-
hitzens der Katalysatorschicht. Die Austauschreaktion von
Methanol zu Dimethyläther ist eine ausgesprochen exotherme
Reaktion, und die Umwandlung von Dimethyläther in Olefine,
35 wie Propylen und dergleichen, ist auch eine exotherme Reak-
tion, so daß die Entfernung von Reaktionswärme eine wichtige
Sache wird und ungenügende Entfernung von Reaktionswärme
zur Bildung von überhitzten Stellen in der Katalysator-

1 schicht führt, was eine Verminderung der Katalysatorlebens-
dauer nach sich zieht.

Da andererseits die Herstellung niedermolekularer Olefine
5 durch Zersetzung von Kohlenwasserstoffen eine stark endo-
therme Reaktion ist, wird eine stark exotherme Reaktion,
wenn Olefine aus Methanol hergestellt werden, teilweise
durch eine stark endotherme Reaktion infolge der Zerset-
zungsreaktion rückgeföhrter Kohlenwasserstoffe kompensiert,
10 so daß die Temperatursteuerung der Katalysatorschicht leicht
und günstig wird.

Bei der Erfindung wird, wie oben erwähnt, die Gesamtheit
oder ein Teil des restlichen Reaktionsproduktes, nachdem
15 Äthylen und Propylen aus dem Reaktionsprodukt entfernt wur-
den, als der rückzuführende bzw. zu rezirkulierende Kohlen-
wasserstoff verwendet.

Da jedoch aromatische Verbindungen, wie B. T. X. und der-
20 gleichen, ein Verkoken des Katalysators bewirken und als
Rohmaterialien für die chemische Industrie hohen Wert haben,
ist es bevorzugt, daß sie aus den zurückzuführen Fraktionen
entfernt werden. Außerdem sind Kohlenwasserstoffe mit einer
großen Kohlenstoffatomzahl in der Lage, ein Verkoken zu be-
25 wirken und teerartige Substanzen in der Reaktion zu bilden,
die geeigneten Kohlenwasserstoffe für die Rückführung sind
daher aliphatische Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 8 Kohlen-
stoffatomen.

30 Da weiterhin höhere Kohlenwasserstoffe mit einer Kohlen-
stoffatomzahl über 6 nicht in Äthylen und Propylen umgewan-
delt werden, es sei denn, daß sie in hohem Maße gekrackt
werden, und da sie somit eine starke Beladung des Katalysa-
tors ergeben und in der Lage sind, einer Zyklisierung und
35 Aromatisierung zu unterliegen, sind sie für eine hohe Aus-
te an Äthylen und Propylen nicht geeignet, so daß die geeig-
neteren Kohlenwasserstoffe für die Rückführung aliphatische
Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen sind. Buty-

1 len selbst ist ein niedermolekulares Olefin und wird ein Rohmaterial für die Synthese bei verschiedenen Anwendungen von Lösungsmitteln, wie von sekundärem Butylalkohol, Methyl-äthylketon und Butylcellosolve, Antioxidationsmitteln, Pe-
5 stiziden, oberflächenaktiven Mitteln und dergleichen, so daß es nicht zurückgeführt zu werden braucht.

Außerdem können Komponenten mit einer Kohlenstoffatomzahl von 4 und darüber, die aus den zurückzuführenden Fraktionen 10 entfernt werden, einer Hydrierung und anschließendem thermischen Kracken oder Wasserdampfkracken unterzogen werden, um sie in niedermolekulare Olefine umzuwandeln, wenn dies erforderlich ist.

15 Bei dem Verfahren nach der Erfindung besteht der Produktstrom aus Wasserdampf, der durch Dehydratisierung von Methanol und/oder Dimethyläther gewonnen wurde, Kohlenwasserstoffen und unumgesetzten Rohmaterialien, und geeignete Einstellung der Reaktionsbedingungen kann das Verhältnis von niedermolekularen Olefinen, wie Äthylen und Propylen, in den Kohlenwasserstoffen steigern. Der Wasserdampf und die Kohlenwasserstoffprodukte werden voneinander getrennt und durch allgemein bekannte Methoden gereinigt.

25 Wie oben erwähnt, wird die Gesamtheit oder ein Teil der restlichen Reaktionsprodukte, nachdem Äthylen und Propylen aus dem Reaktionsprodukt entfernt wurde, zurückgeführt oder rezirkuliert und mit Methanol und/oder Dimethyläther vermischt. Als ein Ergebnis hiervon wird das örtliche Überhitzen 30 in der Katalysatorschicht durch eine endotherme Reaktion infolge einer Zersetzungreaktion der zu dem Reaktionssystem zurückgeföhrten restlichen Reaktionsprodukte verhindert, und die Reaktion kann mit hoher Selektivität bei niedriger Reaktionstemperatur durchgeführt werden, was die Katalysatorlebensdauer verlängert.

Weiterhin erhöht ein Verhindern von örtlichem Überhitzen die Ausbeute an Äthylen und Propylen, und, während die Aus-

1 beute an Äthylen und Propylen nach der herkömmlichen Methode unter den Reaktionsbedingungen von 500 °C und einer stündlichen Flüssigkeitsraumgeschwindigkeit von 2/h 45 bis 50 % beträgt, kann die Ausbeute in dem Verfahren nach der Erfindung auf 65 % gesteigert werden. Außerdem kann der stabile Betrieb über eine lange Zeitdauer nach dem Verfahren der Erfindung durchgeführt werden.

Nachfolgend finden sich Beispiele nach der Erfindung.

10

Beispiel 1

Herstellung von erdalkalimetallhaltigem Zeolith-Katalysator und von erdalkalimetallmodifiziertem erdalkalimetallhaltigem
15 zeolith-Katalysator (nach der Imprägniermethode)

1,14 g Aluminiumnitrat-9-hydrat und 1,34 g Calciumacetatmonohydrat wurden in 90 g Wasser gelöst, um eine Flüssigkeit A herzustellen. 60 g Wasserglas, Cataloid SI-30 (Produkt der
20 Shokubai Kasei Co., SiO₂: 30,5 %, Na₂O: 0,42 %) wurden in 40 g Wasser gelöst, um Flüssigkeit B herzustellen. Die Flüssigkeit B wurde zu der Flüssigkeit A unter heftigem Rühren zugegeben, und dann wurden zu dem Gemisch 1,26 g Natriumhydroxid, gelöst in 20 g Wasser, zugesetzt. Weiterhin wurden
25 zu dem resultierenden Gemisch 8,11 g Tetrapropylammoniumbromid, gelöst in 30 g Wasser, unter Rühren zugegeben, und das Rühren wurde etwa 10 min weiter fortgesetzt, um ein wässriges Gelgemisch zu erhalten. Das Molverhältnis von SiO₂/Al₂O₃ in der Rohmaterialbeschickung war 200.

30

Das wässrige Gelgemisch wurde in einen Autoklaven mit einem Innenvolumen von 300 ml eingeführt und bei 160 °C 18 h unter seinem Eigendruck unter Rühren mit 500 U/min hydrothermal behandelt. Das resultierende Reaktionsprodukt wurde in feste
35 Komponenten und flüssige Komponenten mit einer Zentrifuge getrennt. Die festen Komponenten wurden ausreichend mit Wasser gewaschen und dann 5 h bei 120 °C getrocknet. Anschließend wurden die festen Komponenten in Luft bei 520 °C 5 bis

1 20 h behandelt. 0,6 N HCl wurde mit dem resultierenden calcinierten Zeolith in einem Mischverhältnis von HCl zu Zeolith von 15 ml : 1 g vermischt, und dann wurde das Gemisch 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wurde der Zeolith 5 ausreichend mit Wasser bei Raumtemperatur gewaschen und anschließend nach dem Trocknen bei 120 °C in Luft 5 h bei 520 °C calciniert, um ihn in die H-Form umzuwandeln. Er hatte einen Si-Gehalt von 43,2 %, einen Al-Gehalt von 0,42 % und einen Ca-Gehalt von 0,70 %.

10

5 g des so erhaltenen Ca-haltigen Zeoliths wurden mit einer wässrigen Lösung vermischt, die durch Auflösen von 3,14 g $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 10 ml Wasser hergestellt worden war. Das Gemisch wurde 20 h auf etwa 80 °C gehalten, und dann 15 wurde das Gemisch eingedampft und in einem Trockner bei 100 bis 110 °C getrocknet. Danach wurde das Gemisch in Luft 2 h bei 200 °C und außerdem 18 h bei 500 °C calciniert, und es wurde Ca-modifizierter Ca-haltiger Zeolith erhalten.

20 Beispiel 2

Herstellung von erdalkalimetallmodifiziertem, erdalkalimetallhaltigem Zeolith-Katalysator (nach der Mischmethode)

25 5 g Ca-haltiger Zeolith, der gemäß Beispiel 1 hergestellt worden war, wurden in festem Zustand mit 1,8 g eines Pulvers vermischt, das durch Calcinieren von $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 500 °C und anschließendes Pulverisieren der calcinierten Substanz in einem Mörser erhalten worden war, und so wurde 30 nach einer Mischmethode ein Ca-modifizierter, Ca-haltiger Zeolith-Katalysator erhalten.

Beispiel 3

35 Herstellung von mit Erdalkalimetall imprägniertem Zeolith-Katalysator vom ZSM-Typ

1,14 g Aluminiumnitrat-9-Hydrat wurden in 90 g Wasser ge-

1 löst, um eine Flüssigkeit A herzustellen, und 60 g Wasser-
glas, Cataloid SI-30 (Produkt der Shokubai Kasei Co.,
 SiO_2 : 30,5 %, Na_2O : 0,42 %) wurden in 40 g Wasser gelöst,
um eine Flüssigkeit B herzustellen. Die Flüssigkeit B wurde
5 zu der Flüssigkeit A unter heftigem Rühren zugegeben, und
dann wurden zu der gemischten Lösung 1,26 g Natriumhydroxid,
gelöst in 20 g, zugesetzt, und anschließend wurden weiterhin
8,11 g Tetrapropylammoniumbromid, gelöst in 30 g Wasser,
zugegeben. Das resultierende Gemisch wurde etwa 10 min wei-
10 ter gerührt, und ein wässriges Gelgemisch wurde erhalten.
Das Molverhältnis von $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ in der Rohmaterialbeschik-
kung war 200.

Das wässrige Gelgemisch wurde in einen Autoklaven mit einem
15 Innenvolumen von 300 ml gegeben und bei 160 °C 18 h unter
seinem eigenen Druck unter Rühren mit 500 U/min hydrothermal
behandelt. Das Reaktionsprodukt wurde in die festen Kompo-
nenten und die flüssigen Komponenten mit einer Zentrifuge
getrennt. Die festen Komponenten wurden ausreichend mit Was-
20 ser gewaschen, bei 120 °C 5 h getrocknet und sodann in Luft
5 bis 20 h bei 520 °C behandelt. Nunmehr wurde mit dem re-
sultierenden calcinierten kristallinen Aluminosilikat 0,6
N HCl in einem Mischungsverhältnis von HCl zu Aluminosilikat
von 15 ml : 1 g vermischt, und das Gemisch wurde bei Raum-
25 temperatur 24 h gerührt und behandelt. Danach wurde das Alu-
minosilikat mit genügend Wasser bei Raumtemperatur gewa-
schen, bei 120 °C getrocknet und anschließend in Luft 5 h
bei 520 °C calciniert, und so wurde ZSM-5 vom H-Typ (Si :
43,1 Gew.-%, Al : 0,45 Gew.-%) in die H-Form umgewandelt er-
30 halten.

5 g des so erhaltenen ZSM-5 vom H-Typ ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 200$)
wurden mit einer wässrigen Lösung vermischt, die durch Auflö-
sen von 3,14 g $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in 10 ml Wasser hergestellt
35 worden war. Nachdem das Gemisch 20 h auf etwa 80 °C gehalten
worden war, wurde das Gemisch eingedampft und in einem
Trockner bei 100 bis 110 °C getrocknet. Danach wurde das
getrocknete Gemisch in Luft 2 h bei 200 °C und außerdem 18 h

1 bei 500 °C calciniert, und so wurde Ca-modifizierter ZSM-5 erhalten.

Beispiel 4

5

Herstellung von erdalkalimetallmodifiziertem Zeolith-Katalysator vom ZSM-Typ unter Mischen von Zeolith-Katalysator vom ZSM-Typ mit erdalkalimetallhaltiger Verbindung

10 5 g des in Beispiel 3 hergestellten Zeolith-Katalysators ZSM-5 wurden in festem Zustand mit 1,55 g eines Pulvers vermischt, das durch Calcinieren von $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei 500 °C und anschließendes Pulverisieren der calcinierten Substanz in einem Mörser hergestellt worden war, und so wurde 15 Ca-modifizierter Zeolith-Katalysator ZSM-5 erhalten.

Vergleichsbeispiel 1

Fall, in dem Kohlenwasserstoffe nicht zirkuliert wurden und 20 nur Methanol verwendet wurde.

Ein Pulver des in Beispiel 1 hergestellten Zeoliths wurde unter einem Druck von 400 kg/cm² tablettiert, und anschließend wurden die resultierenden Tabletten zu Teilchen mit 25 einer gleichmäßigen Teilchengröße von 10 bis 20 Maschen zerkleinert. 2 ml der Zeolithteilchen wurden in ein Reagenzglas mit einem Innendurchmesser von 10 ml gepackt. Flüssiges Methanol wurde mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/h (3,2 g/h) in einen Verdampfer eingeführt (obwohl die Reaktion eine 30 Gasreaktion war, war die stündliche Flüssigkeitsraumgeschwindigkeit 2/h, wenn die Rohmaterialbeschickung als flüssige Phase ausgedrückt wurde). Wie oben erwähnt, wurde das zugeführte Methanol in dem Verdampfer verdampft und dort mit Argongasbeschickung in einer Menge von 40 ml/min vermischt, und das gemischte Gas wurde im Reagenzglas bei etwa 35 Normaldruck zugeführt, um die Reaktion bei einer Reaktions-temperatur von 500 °C durchzuführen. Die Analysen der Reaktionsprodukte wurden mit einem Gaschromatographen durchge-

1 führt. Das nur Methanol als Rohmaterial für die Herstellung niedermolekularer Olefine verwendende Experiment wurde unter den gleichen Reaktionsbedingungen wiederholt, da das Experiment einen Standard für die Bewertung des Effektes des Verfahrens nach der Erfindung lieferte. Der Mittelwert der Ergebnisse jener wiederholten Experimente, und auch der Minimalwert und der Maximalwert der Ergebnisse sind in der Tabelle I gezeigt, um den Fluktuationsbereich aufzuzeigen.

10 Beispiel 5

1-Butengas wurde in einer Menge von 4,3 ml/min zu dem im Vergleichsbeispiel 1 verwendeten Rohmaterial zugegeben, und das resultierende gemischte Gas wurde anstelle einer Rückführung 15 eines Teils des Reaktionsproduktes in das Reaktionssystem wegen Beschränkungen der Reaktionsapparatur verwendet. Die Reaktion des gemischten Gases wurde unter Verwendung der gleichen Apparatur und unter den gleichen Bedingungen wie im Vergleichsbeispiel 1 durchgeführt, und die Analyse der Reaktionsprodukte erfolgte nach der gleichen Methode wie im Vergleichsbeispiel 1. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I gezeigt. Dieses Experiment entspricht dem 1,4048fachen der Rohmaterialbeschickungsgeschwindigkeit des Vergleichsbeispiels 20 1, bezogen auf Kohlenstoff. Der Wert ist nahezu gleich einer Rohmaterialbeschickungsgeschwindigkeit im Falle, wo im Vergleichsbeispiel 1 erhaltene Kohlenwasserstoffe mit 4 bis 6 Kohlenstoffatomen zurückgeführt werden, um sie zusammen mit frischem Rohmaterial in den Reaktor einzuspeisen, und zwar 25 bezogen auf Kohlenstoff. Das Verhältnis von Äthylen (C_2') plus Propylen (C_3') in dem Reaktionsprodukt, bezogen auf Kohlenstoff, verminderte sich von 45,75 % im Vergleichsbeispiel 1 auf 41,90 %. Wenn jedoch eine Steigerung der Beschickungsgeschwindigkeit um das 1,4048fache, bezogen auf Kohlenstoff, 30 in Rechnung gestellt wird, steigt die Ausbeute an C_2' plus C_3' um das 1,29fache gegenüber dem Vergleichsbeispiel 1. An- 35 genommen, daß das zugesetzte 1-Buten ein Teil des Reaktionsproduktes ist, ist der rückgeführte Teil, wenn die Selektivität für C_2' plus C_3' , bezogen auf Kohlenstoff, bestimmt

1 wird, 58,86 %.

Da sowohl Methanol als auch Dimethyläther in dem Verfahren zur Herstellung niedermolekularer Olefine nach der Erfindung 5 ein Ausgangsmaterial sind, kann bei der Berechnung der Selektivität von Methanol stammender Dimethyläther als das unumgesetzte Rohmaterial betrachtet werden.

Beispiel 6

10 Anstelle einer Zugabe von 1-Butengas in einer Menge von 4,3 ml/min in Beispiel 5 wurde Isobuten in einer Menge von 4,8 ml/min zugegeben, und die Reaktion des resultierenden gemischten Gases wurde auf gleiche Weise wie im Beispiel 5 durchgeführt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I gezeigt. Eine Interpretation der experimentellen Ergebnisse kann auch auf gleiche Weise wie im Beispiel 5 erfolgen.

In den Beispielen 5 und 6 wird das Reaktionsprodukt in einer 20 Menge entsprechend etwa 40 bis 45 % der Menge des frischen Rohmaterials, bezogen auf Kohlenstoff, zurückgeführt. In diesem Fall übersteigt jedoch die Menge an C₄-C₆-Komponenten in dem Reaktionsprodukt, bezogen auf Kohlenstoff, die Menge an zugesetztem Buten, bezogen auf Kohlenstoff. Diese 25 Tatsache zeigt, daß die zirkulierte Menge an C₄-C₆-Komponenten weiter gesteigert werden kann, wenn der Betrieb fortgesetzt wird.

Beispiel 7

30 Die Reaktion wurde nach der gleichen Methode wie im Beispiel 6 durchgeführt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Beschickungsgeschwindigkeit an Isobuten auf 11,4 ml/min gesteigert wurde. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I gezeigt.

1 Beispiel 8

Die Umsetzung wurde nach der gleichen Methode wie im Beispiel 6 durchgeführt, jedoch mit der Ausnahme, daß die Beschikungsgeschwindigkeit für Isobuten auf 16,5 ml/min gesteigert wurde. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I gezeigt.

Die im Beispiel 7 zugesetzte Isobutenmenge entspricht 107,25 % der Menge an frischem Rohmaterial, bezogen auf Kohlenstoff, und die entsprechende Menge im Beispiel 8 entspricht 154,71 % der Menge an frischem Rohmaterial, bezogen auf Kohlenstoff. In diesem Fall ist die Menge an C₄-C₆-Komponenten in dem Reaktionsprodukt, bezogen auf Kohlenstoff, geringer als die zugesetzte Isobutenmenge, bezogen auf Kohlenstoff. Die Ergebnisse der Beispiele 5 bis 8 zeigen, daß die Menge an geeigneten Kohlenwasserstoffen, die für die Durchführung des Verfahrens nach der Erfindung zurückgeführt werden kann, automatisch nahe an einen bestimmten Wert herankommt, wenn der Betrieb fortgesetzt wird. Natürlich können aber die Betriebsbedingungen so eingestellt werden, daß die Rückführmenge auf einem Wert gehalten wird, der von dem sich automatisch einstellenden bestimmten Wert verschieden ist.

25 Beispiel 9

Die Umsetzung erfolgte nach der gleichen Methode wie im Beispiel 5, jedoch mit der Ausnahme, daß anstelle der 1-Butenzugabe mit einer Geschwindigkeit von 4,3 ml/min im Beispiel 5 1-Hexen in flüssigem Zustand mit einer Geschwindigkeit von 2 ml/h zugegeben wurde. Die Ergebnisse sind in der Tabelle I gezeigt.

Beispiel 10

35 Die Umsetzung wurde nach dem gleichen Verfahren wie in Beispiel 9, jedoch mit der Ausnahme durchgeführt, daß anstelle der Zugabe von 1-Hexen in der Menge von 2 ml/h in Beispiel 9

1 l-Octen in flüssigem Zustand in einer Menge von 2 ml/h zugegeben wurde. Die Ergebnisse finden sich in Tabelle I.

Die Zugabe von 1-Hexen in flüssigem Zustand in einer Menge von 2 ml/h im Beispiel 9 entspricht einer Rückführung von Kohlenwasserstoffen in einer Menge von 90,95 % derjenigen des frischen Rohmaterials, bezogen auf Kohlenstoff, und eine Zugabe von 1-Octen in flüssigem Zustand in einer Menge von 2 ml/h im Beispiel 10 entspricht einer Rückführung von Kohlenwasserstoffen in einer Menge von 110,96 % derjenigen des frischen Rohmaterials, bezogen auf Kohlenstoff. Der Anteil an in dem Reaktionsprodukt gebildetem Äthylen und Propylen, bezogen auf Kohlenstoff, und eine hypothetische Selektivität für das Äthylen und Propylen, bezogen auf Kohlenstoff, wenn die Kohlenwasserstoffzugabe als Kohlenwasserstoffrückführung genommen wird, werden unter den Beispielen 7, 9 und 10 miteinander verglichen, die alle nahezu die gleiche Rückführmenge, bezogen auf Kohlenstoff, besitzen. Als Ergebnis hiervon nimmt der Anteil in der Reihenfolge des Beispiels 9, des Beispiels 7 und des Beispiels 10 ab, und die Selektivität nimmt in der Reihenfolge des Beispiels 7, des Beispiels 9 und des Beispiels 10 ab. Der Fluktuationsbereich unter diesen drei Beispielen ist jedoch nicht so groß, und die Selektivitätswerte in ihnen sind alle äußerst bemerkenswert im Vergleich mit dem Selektivitätswert im Vergleichsbeispiel 1. Der Anteil an gebildeten hochsiedenden Kohlenwasserstoffen unbekannter Struktur steigt in der Reihenfolge des Beispiels 7, des Beispiels 9 und des Beispiels 10, was anzeigt, daß die gebildete Menge an Schwerölen zunimmt und die Gefahr der Katalysatorverschlechterung und der Koksbildung mit einer Zunahme der Kohlenstoffatomzahl der rückgeführten Kohlenwasserstoffe ansteigt.

3524890

Tabelle I

	Vergleichsbeispiel nur Methanol	Beisp. 5 4,3 ml/ min 1-Bu- ten zuges.	Beisp. 6 4,8 ml/ min 1-Bu- ten zuges.	Beisp. 7 11,4 ml/ min 1-Bu- ten zuges.	Beisp. 8 16,5 ml/ min 1-Bu- ten zuges.	Beisp. 9 2 ml/h 1-Hexen zuges.	Beisp. 10 2 ml/h 1-Octen zuges.	
CO+CO ₂	0.04	0.20	0.35	0.19	0.03	0.02	0.02	
CH ₄	0.25	0.62	0.92	0.11	0.18	0.12	0.11	
C ₂ H ₄	3.95	4.53	5.15	5.46	4.74	3.85	3.46	
C ₂ H ₆	0	0	0.01	0	0	0	0	
C ₃ H ₆	38.15	41.22	42.57	36.44	38.72	34.49	30.91	
C ₃ H ₈	0.25	0.33	0.50	0.57	0.41	0.37	0.34	
C ₄ H ₈	15.43	17.02	18.31	17.70	19.12	19.41	19.86	
C ₄ H ₁₀	0.73	0.94	1.22	1.28	1.55	2.11	2.43	
Ausbeute (%), be- zogen auf Kohlen- stoff	C ₅ H ₁₀ C ₅ H ₁₂ C ₆ +C ₆ *1 Methanol	8.21 3.54 6.09 0.64	9.72 3.73 6.73 0.79	10.24 3.98 6.99 0.94	7.20 3.79 5.49 0.73	8.81 3.89 6.36 0.08	10.20 4.01 7.11 0	11.02 4.11 7.56 0.50
Ethanol	0.03	0.28	0.79	0.17	0	0	0.05	
DME*2	0	0.01	0.12	0.01	0.01	0	0.01	
B.T.X	0.83	1.39	1.76	1.27	1.32	1.56	1.56	
URHC*3	10.33	12.49	17.23	19.59	14.78	16.75	18.57	
Total	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	
C ₂ +C ₃ *4(A)	45.75	41.90	43.46	38.34	34.37	39.60	34.61	
Beschickung*5(B)	1.00	1.4048	1.4492	2.0725	2.5471	1.9025	2.1096	
Ap.select.*6	45.75	58.86	62.98	79.46	87.54	75.34	73.01	
Eff.select.*7	46.12	59.30	63.04	79.46	87.55	75.73	73.43	

3524890

-2x- 22

- 1 *1 Gesamtmenge an C₆-Olefinen und C₆-Paraffinen
*2 Dimethyläther
*3 hochsiedende Kohlenwasserstoffe unbekannter Struktur
5 *4 Gesamtmenge an Äthylen und Propylen
Beschickung*5 Beschickung bezogen auf Kohlenstoff, wenn das Vergleichsbeispiel 1 als Standard genommen wird.
Ap.select*6 Die berechnete Gesamtmenge an hypothetischer Selektivität für Äthylen und für Propylen, wenn die Kohlenwasserstoffzugabe als Rückführung eines Teils der Reaktionsprodukte genommen wird.
(A x B)
15 Ef.select.*7 Selektivität bezüglich des Methanols und Dimethyläthers in dem Reaktionsprodukt als das unumgesetzte Rohmaterial korrigiert.

20

25

30

35